УДК 664.165

**М.Н. Гощанская, Е.А. Фетисов, А.Н. Петров,
И.А. Радаева, С.Н. Туровская, А.Г. Галстян**

АКТИВНОСТЬ ВОДЫ РАСТВОРОВ ФРУКТОЗЫ

Проведены исследования по выявлению закономерностей формирования показателя активности воды в водных растворах фруктозы, найдены уравнения регрессии и поверхности отклика зависимостей активности воды и осмотического давления от концентрации фруктозы в растворе. Полученные экспериментальные данные можно использовать в молочной промышленности и, в частности, в молочно-консервной отрасли, а также в кондитерской промышленности.

Активность воды, фруктоза, осмотическое давление, продукты с промежуточной влажностью.

Введение

На сегодняшний день наиболее перспективными являются исследования и разработки в области технологии рекомбинированных сгущенных молочных продуктов с сахаром. Это обосновано их принадлежностью к группе продуктов с промежуточной влажностью [1, 2], относительно малыми капиталовложениями в организацию производства с учетом современных технологий, возможностью существенного расширения традиционного ассортимента цельномолочных заводов продукцией с длительным сроком годности не только общего, но и функционального назначения [1, 2].

Качественные показатели консервов с промежуточной влажностью и в первую очередь их хранимоустойчивость в большой степени определяются значением показателя активности воды в них. В то время как разработка технологий рекомбинированных молочных консервов с сахаром предусматривает поиск новых видов сырья, в частности, замены традиционно использующейся сахарозы на альтернативные виды осмотически деятельных веществ для достижения принципа консервирования и повышения хранимоустойчивости продукта, становится очевидным, что необходимо иметь систематизированные данные по активности воды растворов осмотически деятельных веществ. Замена же сахарозы на фруктозу предопределила комплекс исследований, направленных на выявление закономерностей формирования показателя активности воды во фруктозных смесях. При этом отсутствие систематизированных данных об активности воды чистых растворов фруктозы обосновало проведение соответствующих исследований.

Целью работы является проведение комплекса исследований по выявлению закономерностей формирования показателя активности воды в водных растворах фруктозы.

Материалы и методы

Материалы: фруктоза по ТУ 911-001-47347308-0, вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72, растворы фруктозы с м.д. сухих веществ 10–99,86 %.

Массовую долю влаги и сухого вещества определяли по ГОСТ 30305.1-95. Определение показателя «активность воды» осуществляли сорбционно-емкостным методом (Свидетельство об аттестации МВИ № 241.224/2008 от 05.03.2008 г.). Измерения проводили на приборе Hygrolab-3 компании ROTRONIC (*www.rotronic.com*) с цифровой вентилируемой станцией AwVC-DIO и обработкой результатов программным обеспечением HW3. Прибор имеет два режима измерений: стандартный (длительный) режим E-MODE и ускоренный AwQuick. В программном обеспечении заложены алгоритмы расчета ряда психрометрических характеристик. Все измерения были выполнены в стандартном режиме [3].

Стандартный способ измерения активности воды состоит в том, что исследуемая проба продукта помещается в специальный пластиковый контейнер с герметически закрываемой крышкой. Контейнер с исследуемым материалом и цифровую станцию переносят в термокомпенсационную камеру с заданным уровнем температуры. После уравнивания температур снимают крышку с контейнера, размещают его в вентилируемую станцию и начинают измерение показателя. Образец обменивается влагой с воздухом и измерительным датчиком до достижения состояния равновесия влажности.

Результаты и их обсуждение

Для первоначального расчета количества фруктозы, обеспечивающего то же осмотическое давление (а следовательно, ту же активность воды), что и сахароза, использовали следующие исходные данные: молекулярная масса фруктозы равна 180 Д, молекулярная масса сахарозы – 342 Д [4]. Таким образом, для того чтобы снизить активность воды в соответствующем растворе сахара, концентрация фруктозы должна быть равна: 180/342 = 0,53 от концентрации сахарозы. Эти вычисления не учитывают тот факт, что молекула сахарозы содержит 8 групп *–OH*, а фруктоза 5 групп *–OH*, то есть предположительно 1 моль сахарозы снижает активность воды 8/5 = 1,6 раза сильнее, чем 1 моль фруктозы. С учетом этого для достижения равной активности воды концентрация фруктозы должна составлять 0,53*1,6 = 0,85 от концентрации сахарозы. Данная концентрация теоретически должна способствовать получению в продукте *Aw* в диапазоне 0,82…0,85.

С целью проверки правильности этого предположения был поставлен полный факторный (ПФ) эксперимент для двух факторов: температуры и

концентрации раствора фруктозы. Откликом являлась *Aw* в полученных растворах. Измерения активности воды были выполнены в стандартном режиме E-MODE, в диапазоне температур 20…22 ^{0}C и концентраций фруктозы 10…99,86 %. Ввиду конструктивных особенностей используемого прибора строгое задание предварительно выбранной температуры было невозможно. Измерения проводили при тех значениях температуры, которые реально имели место быть в момент проведения опыта. Вышесказанное обусловило применение нерегулярного плана исследований.

Условиями эксперимента согласно нерегулярному плану были: м.д. фруктозы от 10 до 99,86 % и температура от 20 до 22 °C.

Натуральные данные в соответствии с правилами ПФ были переведены в кодированную форму по общеизвестной формуле [5]:

$$x_i = \frac{a - x_0}{\lambda_i}, \qquad (1)$$

где a – значение параметра в натуральной форме; x_0 – значение в соответствующей середине интервала варьирования; λ_i – шаг эксперимента.

Значения этих величин были следующими: для концентрации x_0 = 55 % и для температуры x_0 = 21 °C. Шаг эксперимента был соответственно равен 45 и 1.

Матрицу использовали для вычисления коэффициентов уравнения регрессии по формуле

$$B = (X^T*X)^{-1}* X^T*Y, \qquad (2)$$

где B – вектор-столбец коэффициентов уравнения регрессии; X – матрица плана эксперимента; X^* – транспонированная матрица плана эксперимента; Y – вектор-столбец значений $\bar{y}_k$.

Было получено уравнение регрессии, вычисленное в программе MatLab:

$$\bar{Y} = 0,8484 - 0,3835 * X_1 + 0,0241 * X_2 + \\ +0,053 * X_1 * X_2 - 0,2495 * X_1^2 - 0,1382 * X_2^2 \qquad (3)$$

где x_i – здесь и далее значения факторов в кодированной форме.

При помощи этого уравнения были вычислены значения активности воды растворов фруктозы. Результаты вычислений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Экспериментальные и вычисленные значения *Aw* растворов фруктозы

№	Вычисл. знач. *Aw*	Эксп. значения *Aw*	Квадрат разности *Aw*	Верхний доверительный предел *Aw*	Нижний доверительный предел *Aw*
1	0,98206	0,9875	2,94945E-05	0,686079	0,899238
2	0,98382	0,9852	1,8837E-06	0,67938	0,914554
3	0,97023	0,988	0,000315546	0,647422	0,929944
4	0,96750	0,9878	0,000411941	0,642724	0,930278
5	0,99274	0,9634	0,000860907	0,819611	0,913 943
6	0,97829	0,9602	0,000327519	0,784811	0,937338
7	0,97737	0,9597	0,000312221	0,783347	0,937386
8	0,88852	0,8827	3,39424E-05	0,923721	0,815637
9	0,88852	0,8788	9,45953E-05	0,923721	0,815637
10	0,88566	0,8779	6,02266E-05	0,916326	0,825633
11	0,87474	0,8823	5,71447E-05	0,918327	0,776297
12	0,88209	0,8817	1,51864E-07	0,923112	0,791738
13	0,63205	0,6477	0,000244761	0,88024	0,555688
14	0,62818	0,6456	0,000303414	0,877209	0,54357
15	0,62766	0,6452	0,000307539	0,87676	0,542311
16	0,63053	0,6385	6,35166E-05	0,876759	0,569599
17	0,63275	0,6387	3,53005E-05	0,880414	0,560962
18	0,19313	0,1893	1,47248E-05	0,645969	0,092207
19	0,18729	0,1916	1,85254E-05	0,639426	0,083915
20	0,21736	0,1878	0,000873792	0,673659	0,130317

Обработку результатов вели следующим образом. Сначала вычислили значения дисперсии адекватности:

$$s^2_{ad} = \frac{1}{f_{ad}} \sum_{k=1}^{N} (y_k - y_k)^2, \qquad (4)$$

где $f_{ad} = N - M$ – число степеней свободы дисперсии адекватности; M – число членов уравнения регрессии (M = 6); N – общее число опытов (N = 20).

Дисперсия адекватности была равна 0,000311.

Обобщенная дисперсия была равна

$$s_i^2 = \frac{s^2 ad}{N} = \frac{0,000311}{20} = 0,0000156. \qquad (5)$$

Затем вычисляли значения дисперсий коэффициентов уравнения регрессии по формуле

$$s_i^2 = diag\left(X^* \cdot X\right)^{-1} * s_g^2, \qquad (6)$$

где S^2_i – строка дисперсий коэффициентов уравнения регрессии (значения дисперсий расположены в том же порядке, в каком расположены столбцы в матрице плана эксперимента (слева направо)); $diag\left(X^* \cdot X\right)^{-1}$ = (0,1875; 0,1301; 1,8865; 4,0694; 0,4130; 66,1714) – главная диагональ корреляционной матрицы.

Результаты приведены в табл. 2. Эти данные были использованы для вычисления значений погрешностей коэффициентов уравнения по формуле

$$\varepsilon_i = s_i t, \qquad (7)$$

где t – значения критерия Стьюдента при $f = N – M$ = 20 – 6 = 14 и доверительной вероятности 0,95 (t = 2,145).

Таблица 2

Результаты вычисления погрешностей коэффициентов уравнения регрессии и определение их значимости

Коэф. уравнения регрессии	Дисперсия s^2_i	s_i	ε_i	Значимость коэффициента
b_0 = 0,8484	0,0000132	0,00364	0,00781	Значим
b_1 = -0,3835	0,00000203	0,00142	0,003045	Значим
b_2 = 0,0241	0,0000294	0,000542	0,00116	Значим
b_{12} = 0,0530	0,0000635	0,00797	0,01709	Значим
b_{11} = -0,2495	0,00000644	0,00254	0,00545	Значим
b_{22} = -0,1382	0,00103	0,00321	0,006885	Значим

Данные, представленные в табл. 2, показывают, что все коэффициенты уравнения регрессии значимы. Далее получили уравнение регрессии, соответствующее верхнему доверительному пределу:

$$Y_{max} = 0,856 - 0,386 * x_1 + 0,0252 * x_2 + \\ +0,07 * x_1 * x_2 - 0,255 * x_1^2 - 0,145 * x_2^2, \qquad (8)$$

а уравнение регрессии, описывающее нижний доверительный предел, имеет вид:

$$Y_{min} = 0,841 - 0,38 * x_1 + 0,022 * x_2 + \\ +0,0359 * x_1 * x_2 - 0,244 * x_1^2 - 0,131 * x_2^2. \qquad (9)$$

Значения активности воды растворов фруктозы, вычисленные по уравнениям (8) и (9), приведены в табл. 3.

Помимо погрешности аппроксимации, имеет место погрешность, связанная с неточностью задания значений факторов. В общем виде значение этой дополнительной погрешности отклика определяется по формуле

$$\Delta y = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\left[\left(\frac{\partial y}{\partial x_i}\right)^2 \cdot \Delta x_i^2\right]} \qquad (10)$$

В данном случае n – общее число факторов; Δx_i – абсолютное значение погрешности измерения i-го фактора, выраженное в кодированной форме.

В данном конкретном случае (Δx_1 = 0,0015; Δx_2 = 0,3) выражение для нашей дополнительной погрешности имеет вид (значением Δx_i пренебрегаем ввиду его малости по сравнению с Δx_2):

$$\Delta y = 0,0723 + 0,0159 * x_1 - 0,0829 * x_2. \qquad (11)$$

Значения верхнего и нижнего доверительных пределов измерения активности воды с учетом найденной дополнительной погрешности приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения *Aw*, вычисленные с учетом дополнительной погрешности

Номер опыта	Вычисленные значения активности воды		
	среднее значение	верхний доверительный предел	нижний доверительный предел
1	0,982069	1,070746	0,893383
2	0,983828	1,058378	0,909267
3	0,970236	1,016386	0,924077
4	0,967504	1,010782	0,924216
5	0,992741	1,072958	0,912514
6	0,978297	1,021758	0,934828
7	0,97737	1,01994	0,934791
8	0,888526	0,961594	0,815448
9	0,888526	0,961594	0,815448
10	0,885661	0,946462	0,824849
11	0,874741	0,974143	0,775329
12	0,88209	0,972853	0,791317
13	0,632055	0,714308	0,549792
14	0,628181	0,718522	0,53783
15	0,627663	0,718748	0,536569
16	0,63053	0,698507	0,562545
17	0,632759	0,710671	0,554837
18	0,193137	0,312791	0,073474
19	0,187296	0,309676	0,064907
20	0,21736	0,322415	0,112295

Рассмотрение данных табл. 3 показывает, что третий столбец содержит значения, превышающие единицу, а это с физической точки зрения абсурдно. Причиной является чрезмерно большая погрешность описания. В настоящее время снижение данной погрешности описания возможно лишь за счет модификации применяемого устройства. Следует отме-

тить, что верхний доверительный предел, вычисленный по погрешности аппроксимации, единицу не превышает (см. табл. 3), а сравнение данных табл. 3 и 4 показывает, что наибольшая погрешность в описании исследуемой зависимости вносит погрешность задания температуры. Таким образом, наиболее целесообразным путем повышения точности измерения *Aw* является снижение погрешности измерения температуры опыта.

Общий вид поверхностей отклика, описываемых уравнениями регрессии (3, 8, 9) и (12, 13), последние два – с учетом дополнительной погрешности (12, 13), приведен на рис. 1.

$$Y_{max} = 0{,}928 - 0{,}37 * x_1 - 0{,}0577 * x_2 + \\ + 0{,}07 * x_1 * x_2 - 0{,}255 * x_1^2 - 0{,}145 * x_2^2 \quad (12)$$

$$Y_{min} = 0{,}769 - 0{,}396 * x_1 + 0{,}106 * x_2 + \\ + 0{,}0359 * x_1 * x_2 - 0{,}244 * x_1^2 - 0{,}131 * x_2^2 \quad (13)$$

На рис. 1 видно, что поверхности верхнего и нижнего доверительных пределов имеют специфичные обрывы. Это означает, что на практике в этих областях значения активности воды стоит принять равными единице или нулю соответственно.

Дальнейшее исследование областей обрывов позволило визуализировать их, а также выявить уравнение регрессии, описывающее их в рамках отсекаемой поверхности. Данные представлены на рис. 2.

Соответственно декодированное уравнение регрессии (уравнение регрессии в натуральном виде) имеет вид:

$$Y = -59{,}1438 + 0{,}5918 * x + 5{,}7638 * y + \\ + 0{,}0012 * x * y - 0{,}00012 * x^2 - 0{,}1382 * y^2 \quad (14)$$

Анализ всех вышеприведенных данных показывает, что найденные уравнения регрессии описывают исследуемую зависимость с недопустимо большой погрешностью. Эта погрешность определяется, как было указано выше, погрешностью задания температуры (±0,5) °С или в кодированной форме – (±0,3) °С. Иными словами, попытка обработать результаты как данные полного факторного эксперимента для двух факторов оказалась несколько некорректной.

В связи с этим результаты эксперимента были обработаны как данные эксперимента для одного фактора – концентрации фруктозы, обработку вели с помощью программы Curve Expert. При этом опыты, выполненные при одной концентрации, но разной температуре, считали повторностями одного и того же опыта. Исходные данные и результаты их обработки приведены в табл. 4.

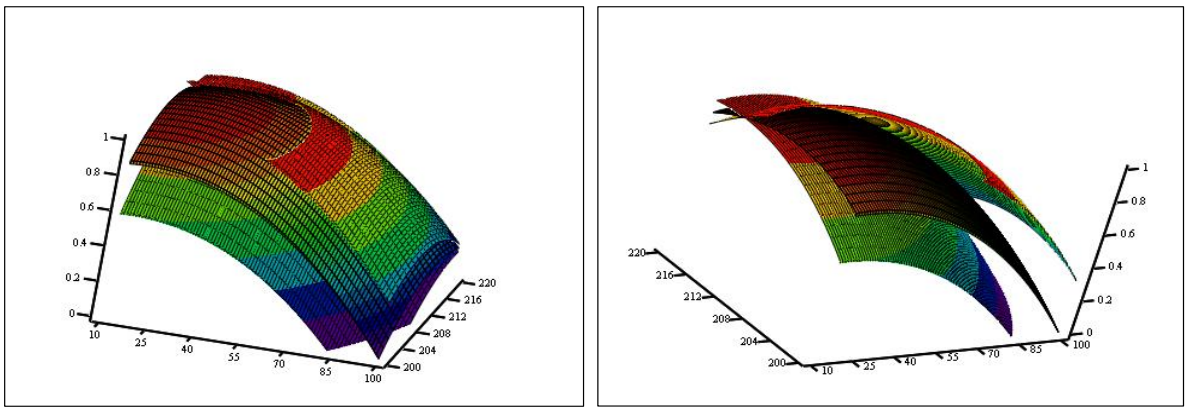
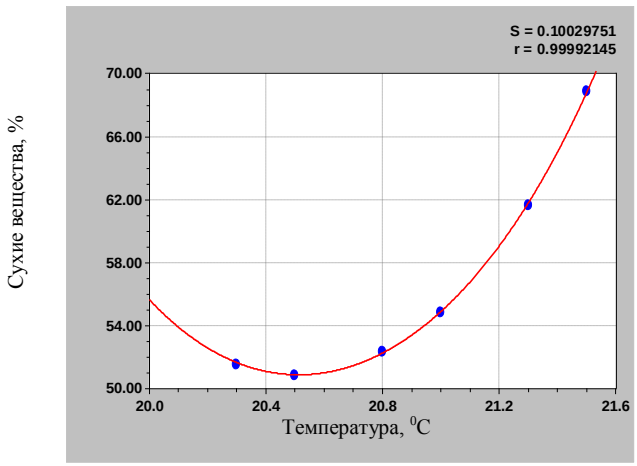


Рис. 1. Поверхность отклика уравнения регрессии, нижнего и верхнего доверительных интервалов

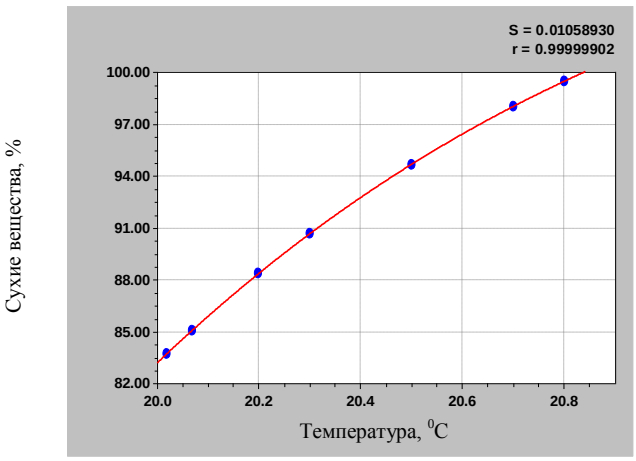
А - поверхность обрыва верхнего доверительного предела

Б - поверхность обрыва нижнего доверительного предела



Vapor Pressure Model

$$y=e^{-1110,9+\frac{5686,0}{x}+277,2\ln x}$$



Gompertz Relation

$$y=112,8*e^{-e^{20,9-1,1*x}}$$

Рис. 2. Интерпретация разрывов верхнего (А) и нижнего (Б) доверительных пределов: *s* – стандартное отклонение адекватности; *r* – коэффициент корреляции

Таблица 4

Условия и результаты эксперимента

№	Эксп. значения *Aw*	Среднее значение *Aw*	Вычисленное значение *Aw*	Дисперсия воспроизводимости $S^2_{вос.}$	Верхний доверительный предел	Нижний доверительный предел
1	0,9875 0,9852 0,988 0,9878	0,9871	0,9857	5,0675E-06	1,098639	0,8728
2	0,9634 0,9602 0,9597	0,9611	0,9661	8,06E-06	1,079031	0,8532
3	0,8827 0,8788 0,8779 0,8823 0,8817	0,8806	0,8771	4,75E-06	0,990031	0,7642
4	0,6477 0,6456 0,6452 0,6385 0,6387	0,6431	0,6444	1,81E-05	0,757343	0,5315
5	0,1893 0,1916 0,1878	0,1895	0,1868	3,66E-06	0,299779	0,0739

Из табл. 4 видно, что значения верхнего доверительного предела превышают единицу, на практике их стоит принимать равными единице. Результаты обработки приведены на рис. 3.

Обработку вели следующим образом: для каждого опыта вычисляли дисперсию воспроизводимости по формуле

$$s^2_{rk} = \frac{\sum_{m=1}^{n_k}(\bar{y}_k - y_{km})^2}{n_k - 1}, \qquad (15)$$

где y_{km} – текущее значение отклика в *m*-й повторности *k*-го опыта; n_k – число повторностей *k*-го опыта.

Эти дисперсии значимо не различались, ввиду чего была вычислена суммарная дисперсия воспроизводимости:

$$s^2_r = \frac{\sum_{k=1}^{N} s^2_k (n_k - 1)}{\sum_{k=1}^{N}(n_k - 1)} = 7,452*10^{-6}. \qquad (16)$$

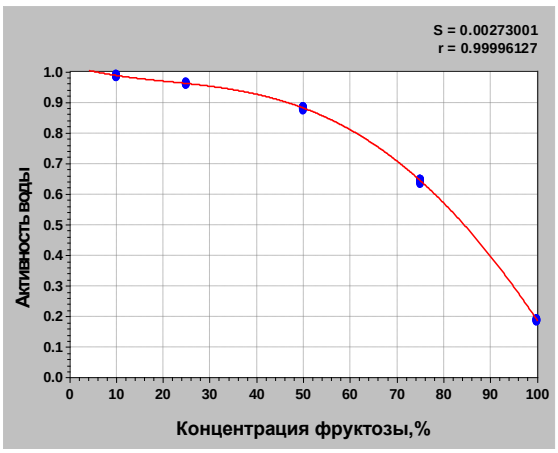


Рис. 3. Графическая интерпретация зависимости активности воды от концентрации фруктозы: *s* – стандартное отклонение адекватности; *r* – коэффициент корреляции

Как следует из рис. 3, дисперсия адекватности была равна $s_r^2 = (0,00273)^2 = 7,400 \cdot 10^{-6}$, то есть она равна дисперсии воспроизводимости. Иными словами, погрешность аппроксимации не превосходит погрешность самого эксперимента, то есть уравнение регрессии адекватно.

Это уравнение регрессии, вычисленное при помощи программы Curve Expert, имеет вид:

$$Y = 9,960 \cdot 10^{-1} - 1,140 \cdot 10^{-3} \cdot x + \\ + 2,0357 \cdot 10^{-5} \cdot x^2 - 9,0024 \cdot 10^{-7} \cdot x^3 \quad (17)$$

Для определения погрешностей коэффициентов регрессии сначала вычисляли значение обобщенной дисперсии коэффициентов по уравнению

$$s_g^2 = \frac{s^2_{ad}}{\sum n_i} = \frac{7,452 \cdot 10^{-6}}{20} = 3,780 \cdot 10^{-7} \quad (18)$$

Затем вычисляли значения дисперсий коэффициентов уравнения регрессии по уравнению (6) и значениям $diag(X^* \cdot X)^{-1}$ = 1,250; 0,00900; 4,090*10^{-6}; 1,460*10^{-10}. Соответствующие вычисленные значения дисперсий коэффициентов были равны: 2,95*10^{-3}; 2,13*10^{-6}; 9,66*10^{-10}; 3,46*10^{-14}.

Вычисляли значение погрешности каждого коэффициента по формуле (7). При этом значение критерия Стьюдента t = 2,131 при выбранной доверительной вероятности 0,95 и числе степеней свободы $f = \sum (n_i - 1)$ обобщенной дисперсии коэффициентов, равной 15. Соответствующие значения погрешностей коэффициентов были равны: 1,160*10^{-1}; 3,100*10^{-4}; 6,620*10^{-6}; 3,950*10^{-7}. Можно также сделать вывод, что все коэффициенты значимы.

Окончательно уравнение имеет вид:

$$Y = 9,960 \cdot 10^{-1} \pm 1,160 \cdot 10^{-1} - \\ -(1,140 \cdot 10^{-3} \pm 3,100 \cdot 10^{-4}) \cdot x + \\ +(2,0357 \cdot 10^{-5} \pm 6,620 \cdot 10^{-6}) \cdot x^2 - \\ -(9,0024 \cdot 10^{-7} \pm 3,950 \cdot 10^{-7}) \cdot x^3. \quad (19)$$

Для проверки правильности первоначального предположения о соотношении концентраций сахарозы и фруктозы, обеспечивающих одинаковую активность воды, было проведено сравнение активности в данных растворах. Было установлено по литературным данным, что активность воды в 40 % растворе сахарозы была равна 0,940 [4]. Вместе с тем по уравнению регрессии (19) было установлено, что концентрация фруктозы, необходимая для достижения той же активности воды, равна 35,7 %. Иными словами, соотношение концентраций равно 0,89, что отвечает первоначальному предположению с погрешностью 4,5 %. Дальнейшее уточнение связано со значительно более глубоким проникновением в физическую химию растворов и с тем, что различные группы *OH* по-разному связывают воду. На практике это проявляется в отклонении от закона Рауля.

Так как в практике молочно-консервной промышленности в большей степени оперируют понятием не *Aw*, а осмотическое давление, с применением данных *Aw* для различных концентраций фруктозы по уравнению (19) были проведены соответствующие вычисления по формуле

$$\Pi = -(RT / V_1) \ln Aw, \quad (20)$$

где R – газовая постоянная (8,3144 Дж/(моль·К)); T – абсолютная температура (К); V_1 – молярный объем растворителя (м^3/моль); *Aw* – активность воды.

Графически интерпретация полученных данных и полученное уравнение регрессии представлены на рис. 4.

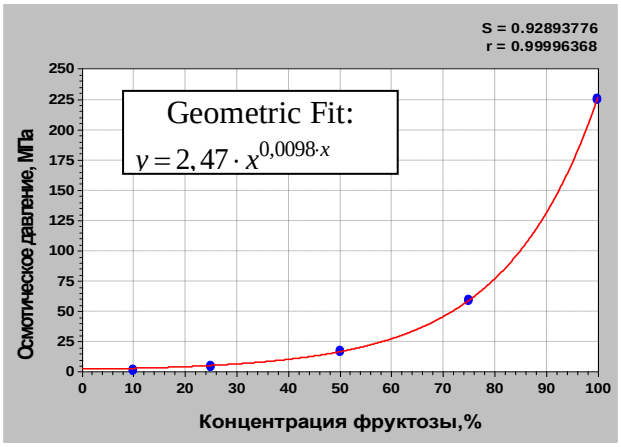


Рис. 4. Зависимость осмотического давления от концентрации растворов фруктозы

Следствием работы явилось получение зависимостей активности воды и осмотического давления от концентрации фруктозы, которые можно в дальнейшем применять при исследовании формирования показателя *Aw* в натурных моделях-аналогах продукта – молочно-фруктозных смесях, что необходимо для правильного расчета рецептуры и массовой доли вносимого осмотически деятельного агента.

Список литературы

1. Гинзбург, А.С. Массовлагообменные характеристики пищевых продуктов. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 280 с.
2. Флауменбаум, Б.Л. Основы консервирования пищевых продуктов. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1982. – 272 с.
3. Фатьянов, Е.В. Динамические характеристики устройства для измерения активности воды в пищевых продуктах / Семипалат. техн. ин-т мясн. и мол. пром-сти. – Семипалатинск, 1988. – Деп. в КазНИИНТИ 16.06.88. – № 2132-Ка88. – 12 с.
4. Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 3–5 / гл. ред. Н.С. Зефиров и др. – М.: Большая Российская энцикл., 1992–1998.
5. Фетисов, Е.А. Статистические методы контроля качества молочной продукции: справ. руководство. – М.: Агропромиздат, 1985. – 80 с.

ГНУ ВНИМИ Россельхозакадемии,
115093, Россия, Москва, ул. Люсиновская, 35.
Тел./факс: (495) 236-02-36
e-mail: conservlab@mail.ru

SUMMARY

M.N. Goshchansakaya, E.A. Fetisov, A.N. Petrov, I.A. Radaeva, S.N. Turovskaya, A.G. Galstyan

Water activity in fructose solutions

Researches on revealing the laws of water activity index formation in water solutions of fructose have been made. The equations of regress and surface of response of water activity dependences and osmotic pressure from fructose concentration in a solution have been found. Experimental data can be used in the dairy industry, the canning industry and the confectionery industry.

Water activity, fructose, osmotic pressure, products with intermediate humidity.

All-Russia dairy research institute (VNIMI),
35, Lusinovskaya street, Moscow, 115093, Russia
Phone/Fax: +7(495) 236-02-36
e-mail: conservlab@mail.ru